

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平1-174538

⑤ Int.CI.<sup>4</sup>C 08 J 7/04  
B 32 B 27/36

識別記号

CFD

府内整理番号

D-7446-4F  
7016-4F※

⑬ 公開 平成1年(1989)7月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

④ 発明の名称 帯電防止層を有するポリエステルフィルム

② 特願 昭62-334957

② 出願 昭62(1987)12月28日

⑦ 発明者 武田 直弘 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 ダイアホイル株式会社研究所内

⑦ 発明者 大谷 雄三 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 ダイアホイル株式会社研究所内

⑦ 発明者 北 雅弘 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 ダイアホイル株式会社研究所内

⑦ 発明者 岡島 業明 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 ダイアホイル株式会社研究所内

⑦ 出願人 ダイアホイル株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目3番2号

⑦ 代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

最終頁に続く

## 明細書

## 1 発明の名称

帯電防止層を有するポリエステルフィルム

## 2 特許請求の範囲

(1) ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗布液を塗布した後、延伸して得られる塗布層を有するポリエステルフィルムにおいて、該塗布層がポリビニルアルコール類、ジルコニウム化合物および主鎖にビロリジウム環を有するポリマーを含有することを特徴とする帯電防止層を有するポリエステルフィルム。

## 3 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、透明性、固着性、帯電防止性の優れたポリエステルフィルムに関する。

## (従来の技術と発明が解決しようとする問題点)

二軸延伸ポリエステルフィルムは、優れた特性を有することで広く用いられているものの、帯電し易いという欠点がある。

帯電防止方法としては、有機スルホン酸塩や

有機リン酸塩などのアニオン性化合物を練込む方法、金属化合物を蒸着する方法、アニオン性化合物やカチオン性化合物あるいはいわゆる導電性粒子を塗布する方法などがある。アニオン性化合物を練込む方法は、安価に製造できるものの、帯電防止効果において限界があると共に用いることができる化合物が低分子化合物であるため、ブルーミングによってフィルムと積層した層との接着性が低下したり、耐水性がなく、また化合物が転着するなどの問題がある。金属化合物を蒸着する方法は、帯電防止性が優れ、近年は透明導電性フィルムとして用途が拡大しているものの、製造コストが高く、特定の用途には向いているが、一般の帯電防止フィルムとしては利用し難い。導電性カーボンや導電性金属粒子を塗布する方法は、帯電防止効果が比較的良好であると共に比較的安価に製造できる利点があるものの、フィルムの透明性が悪化するという欠点がある。

このようなことから、帯電防止剤としてアニ

オノン性化合物やカチオノン性化合物を塗布する方法が二軸延伸ポリエステルの帯電防止法として広くとられている。

塗布層を有する二軸延伸ポリエステルフィルムの製造方法として、塗布液を塗布後フィルムを延伸、熱処理する塗布延伸法（インラインコーティング法）といわれるものがある。この方法は、二軸延伸後のポリエステルフィルムに塗布液を塗布して塗布層を形成する方法と比較して、フィルムの製膜と塗布を同時に実施するため、幅広の製品が比較的安価に得られるだけでなく、塗布層と基体のポリエステルフィルムの密着性が良く、塗布層を薄膜化できるだけでなく、塗布層の表面特性も特徴のあるものが得られる。

しかしながら、塗布延伸により帯電防止ポリエステルフィルムを製造する場合には、帯電防止剤が熱的に不安定なため、通常の条件で塗布延伸を実施した場合には、延伸、熱処理工程で揮散あるいは熱分解が生じて、期待された帯電

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明におけるポリエステルフィルムのポリエステルとは、その構成単位の80モル%以上がエチレンテレフタレートであるポリエチレンテレフタレートあるいはエチレンナフタレートであるポリエチレンナフタレートである。

本発明のポリエステルフィルムは、必要に応じて無機粒子、有機粒子、有機系潤滑剤、帯電防止剤、安定剤、染料、顔料、有機高分子を組成物として含有していてもよい。ポリエステルフィルムに滑り性を付与するためには、フィルム組成物として微粒子を含有させるが、使用される製品の滑り性、透明性などの要求特性に応じて突起形成剤の種類、大きさ、配合量は適宜、選択される。

本発明におけるポリビニルアルコール類とは、ポリビニルアセテートあるいはポリビニルアセテート共重合体のケン化物あるいはポリビニルアルコールの変成物である。ポリビニルアセテート、またはポリビニルアセテート共重合体の

防止効果が発揮されない場合がある。

また、温度やフィルムの滞留時間などの熱処理条件を緩和した状態では、帯電防止剤の揮散や分解がおさえられて帯電防止効果があるものの、フィルムの機械的強度や寸法安定性などにおいて不満足なものしか得られない場合が多い。  
〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは上記問題点に鑑み、鋭意検討した結果、ある特定の構造を有するポリマーが帯電防止性に優れ、かつ塗布延伸工程においても安定であることを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の要旨は、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗布液を塗布した後、延伸して得られる塗布層を有するポリエステルフィルムにおいて、該塗布層がポリビニルアルコール類、ジルコニウム化合物および主鎖にビロリジウム環を有するポリマーを含有することを特徴とする帯電防止層を有するポリエステルフィルムに存する。

ケン化度は、50～100モル%が好ましい。ポリビニルアルコール共重合体の共重合成分の割合は0～50モル%が好ましい。この共重合成分としては C.A. FINCH 編 "Polyvinyl Alcohol", JOHN WILEY & SONS, 1973 年発行, 147 頁～166 頁あるいは特開昭 59-179648 号などで公知のステレン、アルキルビニルエーテル、バーサチック酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、エチレン、プロピレン、 $\alpha$ -ヘキセン、 $\alpha$ -オクテンなどのオレフィン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和酸およびそのアルキルエステルやそのアルカリ塩、 $\gamma$ -アクリルアミド- $\gamma$ -メチルプロパンスルホン酸などのスルホン酸含有单量体やそのアルカリ塩、トリメチル- $\gamma$ -(1-(メタ)アクリルアミド-1-, 1-ジメチルエチル)アンモニウムクロリド、 $\gamma$ -ビニル- $\gamma$ -メチルイミダゾールおよびその4級化物などのカチオノン性单量体、シリル基含有オレフィン性不飽和

单量体などがあるがこれらに限定されるものではない。ポリビニルアルコールの変成物としては、アセタール化物、反応性シラン化合物お反応性の不飽和单量体などとの反応生成物などがあるがこれらに限定されるものではない。

ポリビニルアルコール類の重合度は、好ましくは10～5000、さらに好ましくは30～3000である。ポリビニルアルコール類は、水溶性あるいは水分数の状態で使用できるものが好ましい。

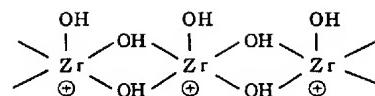
本発明におけるジルコニウム化合物とは、Ink & Print 第5巻、第1号、第26頁～第28頁、1987年発行に記載されている硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウムなどでカチオン性を示すものであるが、これらに限定されるものではない。これらは、下記に示されるような水酸基によるいわゆるブリッジング構造によって高分子構造を有していると考えられている。

式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は通常アルキル基、フェニル基であり、同一基でもよいし、該アルキル基、フェニル基が以下に示す基で置換されていてもよい。

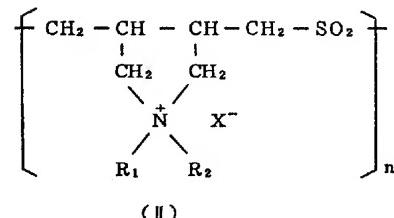
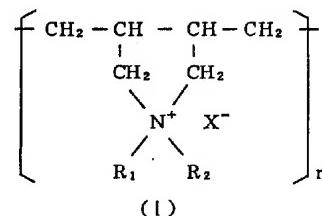
置換可能な基は例えは、ヒドロキシ、アミド、カルボ低級アルコキシ、低級アルコキシ、フェノキシ、ナフトキシ、シアノ、チオ低級アルコキシ、チオフェノキシ、シクロアルキル、トリ-（低級アルキル）アンモニウム低級アルキル、であり、ニトロ基はアルキル基上でのみ、またハロゲン基はフェニル基上でのみ置換可能である。

また、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は、化学的に結合していくてもよく、例えは、

$\text{--CH}_2\text{--}_m$  (m = 2～5の整数)、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--}_n$ 、 $-\text{CH}_2)_3-\text{O--}(CH_2)_2-$ などがあげられる。また、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> の一方のみが水素であってもよい。

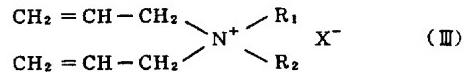


本発明における主鎖にピロリジウム環を有するポリマーとは、下記の(I)式あるいは(II)式の構造を主成分とするポリマーである。



式中のX<sup>-</sup>は、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、 $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ または $\frac{1}{3}\text{PO}_4^{3-}$ の無機酸成基、 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_{2\ell+1}\text{COO}^-$  ( $\ell = 1 \sim 6$ の整数)の有機スルホン酸残基またはカルボン酸残基を示す。

本発明における(I)式のポリマーは、



で表わされる化合物をラジカル重合触媒を用いて環化重合させることにより得られる。また、(II)式のポリマーは、(III)式の化合物を二酸イオウを溶媒とする系で環化重合させることにより得られる。重合は、溶媒として水あるいはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、アセトニトリル、二酸化イオウなどの極性溶媒中で過酸化水素、ベンゾイルバーオキサイド、第3級ブチルバーオキサイド等の重合開始剤により、公知の方法で実施できるが、これら

に限定されるものではない。

本発明における主鎖にピロリジウム環を有するポリマーは、(Ⅲ)式の化合物と重合性のある炭素-炭素不飽和結合を有する化合物を共重合成分としていてもよい。

本発明における主鎖にピロリジウム環を有するポリマーの分子量は、好ましくは、500～100万、さらに好ましくは1000～50万である。本ポリマーの分子量が500未満の場合には、帯電防止効果はあるものの、塗膜の強度が弱かつたり、べたついてブロッキングし易い。本ポリマーの分子量が100万より高い場合には、塗布液の粘度が高くなり、取扱い性や塗布性が悪化し易い。

本発明における主鎖にセドロリジウム環を有するピロリジウム環を有するポリマー、ポリビニルアルコール類、ジルコニウム化合物の塗布層中における割合は、主鎖にピロリジウム環を有するポリマーが30～72重量%、ポリビニルアルコール類が5～77重量%、ジルコニウ

ム化合物、ブロックポリイソシアネート、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコーアルミネートカップリング剤、熱、過酸化物、光反応性のビニル化合物や感光性樹脂などを含有していてもよい。また、固着性や滑り性の改良のため無機系微粒子としてシリカ、シリカゾル、アルミナ、アルミナゾル、ジルコニウムゾル、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、バリウム塩、カーボンプラック、硫化モリブデン、酸化アンチモンゾルなどを含有してもよく、更に必要に応じて消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、有機系潤滑剤、有機系高分子粒子、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤、染料などを含有していてもよい。また、本発明の塗布液には、本発明におけるポリマー以外のポリマーを塗布液あるいは塗布層の特性改良のため含有していてもよい。

上述した塗布液をポリエステルフィルムに塗布する方法としては原崎勇次著、横書店、1979年発行、「コーティング方式」に示さ

ム化合物が3～30重量%が好ましい。ここでジルコニウム化合物が3重量%よりも少ない場合には、ポリビニルアルコールの割合にもよるが、透明性の改良効果がはつきりしない場合があり、また30重量%よりも多い場合には、塗膜強度や塗布液の安定性が低下する場合がある。

本発明における塗布液は、以上詳述した塗布剤を好ましくは水に溶解あるいは分散したものである。塗布液の媒体は好ましくは水であるが、塗布剤の凝集安定性、基体のポリエステルフィルムへの塗布性、塗布剤の造膜性などの改良のため、アルコール類、セルソルブ類、N-メチルピロリドンなどの有機溶剤を塗布液に配合していてもよい。

本発明における塗布液には、塗布層の固着性(ブロッキング性)、耐水性、耐溶剤性、機械的強度の改良のため架橋剤としてメチロール化あるいはアルキロール化した尿素系、メラミン系、グアナミン系、アクリルアミド系、ポリアミド系などの化合物、エポキシ化合物、アツリ

れるリバースロールコーティング、グラビアコーティング、ロッドコーティング、エアドクタコーティングあるいはこれら以外の塗布装置を用いてポリエステル未延伸フィルム塗布液を塗布し、逐次あるいは同時に二軸延伸する方法、一軸延伸されたポリエステルフィルムに塗布し、さらに先の一軸延伸方向と直角の方向に延伸する方法、あるいは二軸延伸ポリエステルフィルムに塗布し、さらに横および/または縦方向に延伸する方法などがある。

上述の延伸工程は、好ましくは60～130℃でおこなわれ、延伸倍率は、面積倍率で少なくとも4倍以上、好ましくは6～20倍である。延伸されたフィルムは150～250℃で熱処理される。

更に、熱処理の最高温度ゾーン及び/又は熱処理出口のクーリングゾーンにて縦方向及び横方向に0.2～2.0%弛緩するのが好ましい。

特に、60～130℃でロール延伸法により2～6倍に延伸された一軸延伸ポリエステルフ

イルムに塗布液を塗布し、適当な乾燥を行ない、あるいは乾燥を施さずポリエスチル一軸延伸フィルムをただちに先の延伸方向とは直角方向に80～130℃で2～6倍に延伸し、150～250℃で1～600秒間熱処理を行なう方法が好ましい。

本方法によるならば、延伸と同時に塗布層の乾燥が可能になると共に塗布層の厚さを延伸倍率に応じて薄くすることができ、ポリエスチルフィルム基材として好適なフィルムを比較的安価に製造できる。

本発明における塗布液は、ポリエスチルフィルムの片面だけに塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。片面にのみ塗布した場合、その反対面には本発明における塗布液以外の塗布層を必要に応じて形成し、本発明のポリエスチルフィルムに他の特性を付与することもできる。なお、塗布剤のフィルムへの塗布性、接着性を改良するため、塗布前にフィルムに化学処理や放電処理を施してもよい。また、本発明の二軸

延伸ポリエスチルフィルムの塗布層への接着性、塗布性などを改良するため、塗布層形成後に塗布層に放電処理を施してもよい。

上述のようにして得られる本発明の塗布液を塗布されたポリエスチルフィルムは、ポリエスチルフィルムの厚さが3～500μの範囲であることが好ましく、塗布層の厚さは、0.01μ～5μの範囲が好ましく、さらに好ましくは0.02μ～1μの範囲である。塗布層の厚さが0.01μ未満では均一な塗布層が得にくいため製品に塗布むらが生じやすく、5μより厚い場合は、滑り性が低下してフィルムの取扱いが困難になり好ましくない。

#### [実施例]

以下、実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されない。

なお、実施例における評価方法は、次に述べる方法による。

#### (1) 透明性

JIS K 6714に準じ、日本電色工業社製の積分式濁度計 NDH-20D（商品名）によりヘースを測定した。

#### (2) 表面粗度

JIS B 0601に準じ、中心線平均粗さRaを下記のようにして測定した。

小坂研究所製の接触式表面粗度計であるSurfcoorder SE-3F（商品名）で触針としてPUDJ 2.0μ径を用い、荷重30mgの条件下で0.1mm/secの速度でフィルム表面を25mmにわたって測定し、基準長方向を100倍、表面粗さ方向を50000倍に拡大して粗さ曲線を求める。粗さ曲線から、その中心線の方向に測定長さLの部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸として粗さ曲線をy=f(x)で表わした時、次の式で与えられた値をμm単位で表わす。

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

測定に際し、カットオフ値は0.08mmとする。12点測定し、最大値と最小値を除いた10点について平均値を求めた。

#### (3) 固着性（ブロッキング性）

ポリエスチルフィルムの塗布層面と非塗布層面あるいは塗布層面と塗布層面を恒温恒湿槽で40℃、80%RHで1時間調湿後に重ね、プレスで10kg/cmの加重をかけ、恒温恒湿槽中で20時間処理した幅20cmのフィルムをASTM-D-1893のピアノ線で剝離する方法に準じて測定した。

#### (4) 表面固有抵抗

横河・ヒューレット・パッカード社の内側電極50mm径、外側電極70mm径の同心円型電極であるIG008A（商品名）を23℃、50%RHの雰囲気下で試料に設置し、100Vの電圧を印下し、同社の高抵抗計である

4329A(商品名)で試料の表面固有抵抗を測定した。

## 比較例1～4

固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレートを280℃～300℃の温度で溶融押出しし、静電密着法を併用しながら冷却ドラム上にキャストし、厚さ820μの無定形シートを得た。このシートを95℃で縦方向に3.3倍延伸し、さら110℃で横方向に3.3倍延伸し、210℃で熱処理して厚さ75μの二軸延伸ポリエステルフィルムを得、比較例1とした。

得られたフィルムの表面粗さは、0.008μであった。

比較例1の縦延伸後、横延伸前のフィルムに下記の(A)、(B)、(C)の塗布液を塗布し、以後比較例1とほぼ同様にして塗布層の厚さ0.05μ、基体のフィルムの厚さ75μの二軸延伸ポリエステルフィルムを得、比較例2、3、4とした。なお、比較例3では塗布液(B)の塗布前にコロナ放電処理を施した。

好であり、帯電防止効果も良好である。

以上、得られたフィルムの特性をまとめて表1に示す。

(D) 主鎖にピロリジウム環を有するポリマーである第一工業製薬社製シャロールDC-303P(商品名)40部、日本合成化学工業社製のポリビニルアルコールであるゴーセノールGL05(商品名)50部、第一稀元素化学工業社製のジルコニウム化合物であるジルコゾールZC-2(商品名)10部からなる塗布液

(E) DC-303P(商品名)40部、GL05(商品名)40部、ZC-2(商品名)10部、アルキロールメラミン10部からなる塗布液

(F) 主鎖にピロリジウム環を有するポリマーである第一工業製薬社製DC-902P(商品名)50部、ケイ素基を有するポリビニルアルコールであるクラレ社製PVA R-1130(商品名)40部、ZC-2(商品名)10

比較例1～4のフィルムは、透明性、固着性、表面固有抵抗が全て良好なものはなく、特に透明性を要求される用途には不適なものであった。

- (A) 主鎖にピロリジウム環を有するポリマーである第一工業製薬社製シャロールDC-303P(商品名)からなる塗布液
- (B) DC-303P(商品名)40部(固体分重量部、以下同様)、日本合成化学工業社製のポリビニルアルコールであるゴーセノールGL05(商品名)60部からなる塗布液
- (C) DC-303P(商品名)40部、GL05(商品名)50部、アルキロールメラミン10部からなる塗布液

## 実施例1～4

比較例2で用いた塗布液の代りに下記の(D)、(E)、(F)、(G)の塗布液を塗布して、塗布厚さ0.05μ、基体のフィルムの厚さ75μの二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。

得られたフィルムの特性は、表1に示したように透明性が、ベースフィルムとほぼ同じで良

## 部からなる塗布液

(G) 主鎖にピロリジウム環およびスルホン基を有するポリマーである日東紡績社製PAS-88(商品名)40部、GL05(商品名)40部、ZC-2(商品名)10部、アルキロールメラミン10部からなる塗布液

## 〔発明の効果〕

本発明の帯電防止層を有するポリエスチルフィルムは、帯電防止性だけでなく、透明性にも優れ、製版用、ラベル用、窓貼り用など帯電防止性および透明性を要求される用途において有用である。

表 /

	塗布液	ヘーネズ (%)	表面固有抵抗 (Ω/□)	固着性 (g)
比較例 1	なし	1.8	> 1.0 <sup>15</sup>	3
比較例 2	A	1.8	3 × 1.0 <sup>8</sup>	3.50
比較例 3	B	3.9	7 × 1.0 <sup>9</sup>	1.63
比較例 4	C	4.0	7 × 1.0 <sup>9</sup>	1.50
実施例 1	D	1.8	8 × 1.0 <sup>8</sup>	1.22
実施例 2	E	1.8	9 × 1.0 <sup>8</sup>	9.4
実施例 3	F	2.1	1 × 1.0 <sup>9</sup>	9.0
実施例 4	G	1.9	3 × 1.0 <sup>9</sup>	1.20

## 第1頁の続き

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>// B 29 C 55/02  
C 09 D 5/00

識別記号

庁内整理番号

PPM  
1157446-4F  
7038-4JB 29 K 67:00  
B 29 L 9:00

4F